

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-526585

(P2002-526585A)

(43) 公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願番号 (参考)
C 0 8 L 55/02		C 0 8 L 55/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	C E T 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/51		C 0 8 K 5/51	
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
51/04		51/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-574173(P2000-574173)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月10日 (1999.9.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年3月16日 (2001.3.16)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 0 8 4 7
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 1 7 2 6 8
 (87) 国際公開日 平成12年3月30日 (2000.3.30)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 1 5 7 , 1 8 2
 (32) 優先日 平成10年9月18日 (1998.9.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 1 5 7 , 2 9 1
 (32) 優先日 平成10年9月18日 (1998.9.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 アルベマール・コーポレーション
 アメリカ合衆国レイジアナ州70801パト
 ルージュ・フロリダストリート451
 (72) 発明者 クマル, ゴビンダラジュル
 アメリカ合衆国レイジアナ州70817パト
 ルージュ・フォックスリツジドライブ5424
 (72) 発明者 ウォルク, アンテネー・ゼット
 アメリカ合衆国レイジアナ州70816パト
 ルージュ・ニューキヤツスルアベニューナ
 ンバー1212 12074
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンを含まない難燃性熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

ハロゲンを含まない難燃性を付与された重合体組成物は、唯一の樹脂としてABS樹脂を、および唯一の燐含有難燃剤として2個のヒドロカルビル置換基の全炭素数が8以下のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートを用いてつくられるか、或いは少なくとも1種の熱可塑性重合体、および少なくとも1種の上記P、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと少なくとも1種のアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せからつくられる。基質重合体に要求される物理的性質を実質的に損うことなく、効果的な難燃剤 (UL-94 V-0) が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲンを含まない難燃性重合体組成物であって、

(I) 該組成物は (a) ABS樹脂、および

(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートからつくられる配合物から成り、ここで

(c) 該ABS樹脂は該組成物の唯一の重合体成分であり、

(d) 該1種またはそれ以上のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートは該組成物中の唯一の燐含有難燃剤成分であり、

(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まない組成物であるか、

(II) 該組成物は (f) 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および

(g) 難燃性を与える量の、(i) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと、(ii) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せであって (i) : (ii) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1の範囲にある組み合わせからつくられる配合物から成る組成物であることを特徴とするハロゲンを含まない難燃性重合体組成物。

【請求項2】 該配合物は (c)、(d) および (e) の条件を付して (a) および (b) からつくられることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 該配合物は (f) および (g) からつくられることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】 該量は30重量%以下であることを特徴とする請求項1~3記載の組成物。

【請求項5】 該組成物は熔融配合されたマスターバッチまたは粉末予備配合物であることを特徴とする請求項1~3記載の組成物。

【請求項6】 請求項1~3記載の組成物からつくられることを特徴とする成形、押し出し、発泡または膨張させられた成形体または製品。

【請求項7】 該組成物をつくるのに用いられるジフォスフォネートがジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであり、該組成物をつくるのに使用される該ジフォスフォネートの量が30重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の成形体または製品。

【請求項8】 重量基準における(a):(b)の重量比が70:30~75:25の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項9】 (ii)は少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項10】 (ii)はレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項11】 (ii)は2,2'-プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート)であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項12】 (ii)は少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項13】 (ii)はレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート)であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項14】 該配合物をつくるのに使用されるジフォスフォネートがジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項1~4または8~13記載の組成物。

【請求項15】 (f)がビニル芳香族重合体であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項16】 (f)が高衝撃性ポリスチレンであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項17】 (f)がABSであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項18】 該組成物はアンチモンを含んでいないことを特徴とする請求項3、9~13または15~17記載の組成物。

【請求項19】 請求項3、9~13または15~17記載の組成物からつくられることを特徴とする成形、押し出し、発泡または膨張させられた成形体ま

たは製品。

【請求項20】 該(i) : (ii)の重量比が4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にあることを特徴とする請求項1、3、9 ~ 13または15 ~ 17記載の組成物。

【請求項21】 (f)がポリスチレン、2種またはそれ以上のスチレン系単量体の共重合体、ゴム変性ビニル芳香族単独重合体または共重合体、またはABSであることを特徴とする請求項3、9 ~ 13または15 ~ 17記載の組成物。

【請求項22】 該(i) : (ii)の重量比が4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にあることを特徴とする請求項21記載の組成物。

【請求項23】 ハロゲンを含まない難燃性重合体組成物の製造法において

(I) (a) (1) ハロゲンを含む難燃剤、(2) 燐を含む難燃剤および(3) 燐を含むか或いはアンチモンを含む難燃性相乗作用剤のいずれをも含まないABS、および

(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基の全炭素数が8以下であるP、P' ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、またはそのようなジフォスフォネートの2種以上の組み合わせと一緒に配合し、ここで

(c) ABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、

(d) 1種またはそれ以上のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートが該組成物の唯一の燐含有難燃剤であり、

(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにするか、或いは

(II) (f) 熱可塑性重合体、および

(g) 難燃性を与える量の、(i) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと、(ii) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せであって(i) : (ii)の重量比が

1 : 1 ~ 20 : 1 の範囲にある組み合わせから配合物をつくり、この際該配合物はハロゲンを含む難燃剤を含まないようにすることを特徴とする方法。

【請求項24】 該組成物は(c)、(d)および(e)に従って(a)と(b)とを一緒に配合することによりつくられることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】 該組成物は(f)および(g)を一緒に配合することによりつくられることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項26】 使用される重合体が熔融重合体の形である間に配合を行うことを特徴とする請求項23~25記載の方法。

【請求項27】 使用する重合体および燐含有難燃剤は粉末または粒状物の形をしており、使用される重合体および燐含有難燃剤が粉末または粒状物の形をしている間に配合を行うことを特徴とする請求項23~25記載の方法。

【請求項28】 (ii) がレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート)または2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート)であることを特徴とする請求項25記載の方法。

【請求項29】 使用するジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項23~25または28記載の方法。

【請求項30】 難燃性をもった成形体または製品の製造法において、

(I) (a) ABS、および

(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P'-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートを一緒に配合し、ここで

(c) ABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、

(d) 1種またはそれ以上のP、P'-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートが該組成物の唯一の燐含有難燃剤であり、

(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにしてつくられたハロゲンを含まない配合組成物を成形する

か、或いは

(I I) (f) 熱可塑性重合体、および

(g) 難燃性を与える量の、(i) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと、(i i) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せであって(i) : (i i) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1の範囲にある組み合わせからつくられた、ハロゲンを含む難燃剤を含まない配合組成物を成形することを特徴とする方法。

【請求項31】 該成形体または成形製品は(c)、(d) および(e) に従って(a) と(b) とを成形することによりつくられることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項32】 該成形体または成形製品は(f) および(g) を成形することによりつくられることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項33】 (i i) がレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート) または2, 2' -プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート) であることを特徴とする請求項32記載の方法。

【請求項34】 使用するジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項30 ~ 33記載の方法。

【請求項35】 ハロゲンを含まない熔融した組成物をダイス型に通して押し出し、難燃性をもった押し出し成形体または製品を製造する方法において、

(I) (a) ABS、および

(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートから成る配合物であって、ここで

(c) ABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、

(d) 1種またはそれ以上のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートが該組成物の唯一の燐含有難燃剤であり、

(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにしてつくられた配合物からつくられるか、或いは

(II) (f) 熱可塑性重合体、および

(g) 難燃性を与える量の、(i) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと、(ii) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せであって(i) : (ii) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1の範囲にある組み合わせから成る配合物からつくられることを特徴とする方法。

【請求項36】 該成形体または製品は(c)、(d) および(e) に従ってつくられた(a) と(b) との配合物を用いて製造されることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項37】 該成形体または製品は(f) および(g) の配合物を用いてつくられることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項38】 (ii) がレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート) または2, 2' -プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート) であることを特徴とする請求項37記載の方法。

【請求項39】 (f) が高衝撃性ポリスチレンまたはABSであることを特徴とする請求項37記載の方法。

【請求項40】 使用するジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項35 ~ 39記載の方法。

【請求項41】 該(i) ; (ii) の重量比が4 ; 1 ~ 6 : 1の範囲にあることを特徴とする請求項23、25、28、30、32、33、35、または37 ~ 39記載の方法。

【請求項42】 (f) がポリスチレン、2種またはそれ以上のスチレン系単量体の共重合体、ゴム変性ビニル芳香族単独重合体または共重合体、またはABSであることを特徴とする請求項41記載の組成物。

【請求項43】 (i) 2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと, (ii) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) との組合せであって (i) : (ii) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1の範囲にある組み合わせからつくられた配合物から成ることを特徴とするハロゲンを含まない難燃性添加剤組成物。

【請求項44】 該配合物は2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート, および少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) からつくられることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項45】 該配合物は2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下の少なくとも1種のP, P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート, および少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) からつくられることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項46】 (ii) がレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート) または2, 2' -プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート) であることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項47】 (i) がペンタエリスリチルジメチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項43 ~ 46記載の組成物。

【請求項48】 該組成物はアンチモンを含まないことを特徴とする請求項43 ~ 46記載の組成物。

【請求項49】 (i) がペンタエリスリチルジメチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項48記載の組成物。

【請求項50】 (i) : (ii) の重量比が4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にあることを特徴とする請求項43 ~ 46記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(本発明の背景)

従来から或る種のペンタエリスリチルジフォスフォネートは或る種の重合体組成物の調合に使用することが提案されてきた。即ち米国特許3, 141, 032号には C_{1-18} ジアルキルペンタエリスリチルジフォスフォネートをポリオレフィンおよび酢酸セルロースに対する難燃剤として使用することが提案されている。ドイツ特許公開明細書26 30 693号にはこのような多数のグループのジフォスフォネートをポリエステルに対する難燃剤として使用することが提案されている。

【0002】

しかしそれ以後これらの以前の提案にもかかわらず、種々のペンタエリスリチルジフォスフォネートは種々の重合体材料において難燃剤としては効果が無いことが見出だされている。即ち

・ 米国特許4, 154, 721号には、ジ- C_{1-8} アルキルまたはジ- C_{6-20} アリールペンタエリスリチルジフォスフォネートは「単独では重合体組成物に対し認め得る難燃特性を付与する上で効果がない・・・」と記載されている。この特許に従えば、少なくとも約30%のハロゲンを含むハロゲン化有機化合物をペンタエリスリチルジフォスフォネートと組み合わせて使用すると、重合体基質に対し適当な難燃特性が付与される。該特許によれば、ペンタエリスリチルジフォスフォネートは相乗作用剤として挙動し、それ自身では効果がないが、一緒に使用されるハロゲン化有機化合物の難燃特性を著しく増強すると記載されている。

【0003】

・ 米国特許4, 162, 278号においては、ジ- C_{8-18} アルキルペンタエリスリチルジフォスフォネートは「ポリフェニレンエーテル樹脂の燃焼を遅延させる効果がなく」、その実施例3にはゴムで変性した高衝撃性ポリスチレン中で8重量%の濃度で個別的に使用した場合、ジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジフェニルペンタエリスリチルジフォスフォネートおよびジベン

ジルペンタエリスリチルジフォスフォネートを含む7種の異なったペンタエリスリチルジフォスフォネートで燃焼試験に不合格であったことが示されている。この特許は二置換ペンタエリスリチルジフォスフォネートはポリフェニレンエーテル樹脂とゴムで変性した高衝撃性ポリスチレンとの配合物に対し、二つの置換基がメチル、フェニル、ベンジルまたはモノー、ジーまたはトリメチルベンジル基である場合に限り燃焼を遅延させる効果があると報告している。

【0004】

・ 米国特許4, 174, 343号においては、「ジフォスフォネートはポリオレフィン中においてそれ自身では自己消火性をもつ非滴下性 (nondripping) ポリオレフィン組成物をつくる上で有用ではない」ことが記載されている。事実、該特許の実施例6～18においては、ジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジフェニルペンタエリスリチルジフォスフォネートおよびジベンジルペンタエリスリチルジフォスフォネートはそれぞれ、ポリプロピレン中において単独で30重量%の濃度で使用された場合、UL94垂直難燃性試験に不合格であったことが示されている。ポリプロピレンにおいて適切な難燃性を得るために、該特許ではペンタエリスリチルジフォスフォネート（燐原子に対する各置換基がメチル、フェニル、ベンジルまたはシアノ基のもの）とポリ燐酸アンモニウムとの組合せを使用している。

【0005】

・ 米国特許4, 178, 281号には、ポリカーボネート中で4%のジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートはUL-94試験でV-0の評点が得られたことが記載されている。しかしポリカーボネートとABSの50-50配合物中では10%のジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートはUL-94試験の難燃性の要求を満たさない。ジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートおよびジフェニルペンタエリスリチルジフォスフォネートはポリカーボネートとABSの50-50配合物中において20%の濃度でUL-94試験でV-0およびV-2の評点が得られた。しかしポリカーボネートとABSの配合物の難燃性を得るために該特許においては、「しかし大部分の場合、これらのフォスフォネートをハロゲン含量が少なくとも約30%のハロゲン化有機化合物と組

み合わせて使用することが望ましい」と述べられている。また使用した成分の性質を議論した箇所で、「例えばポリカーボネートとABSとの配合物の場合のように、ハロゲン化有機化合物を使用することが示されている場合には最高30%を使用することができる。しかし一般にフォスフォネートおよびフォスフェートと組み合わせて満足すべき難燃特性を得るためには、ハロゲン化有機化合物は20%より多く使用する必要はない。」と記載されている。

【0006】

・ 米国特許4,257,931号には次のような記載がある。「ジフォスフォネートはそれ自身ではポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)の燃焼を遅延させ自己消火性をもつ非滴下性の組成物をつくる上での有用性は見出だされていない。」ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)に有効な難燃性を付与するためには、メラミンピロフォスフェートと置換基がシアノ、メチル、フェニル、ベンジルまたは環上に1~4個のメチル基をもつベンジルである二置換ペンタエリスリチルジフォスフォネートとの組合せを使用する。

【0007】

重合体材料にしばしば使用されるハロゲン含有添加物に関する環境的な配慮のために、効果的な難燃性をもつハロゲンを含まない添加物の探索に大きな努力が払われてきた。重合体材料中のアンチモン含有添加物成分に対しても同じような配慮がなされている。

【0008】

燃焼性に対する効果の問題とは別に考慮されなければならない点は、ABSを基質にした重合体に対しては熱変形温度特性を著しく低下させることなく有効な難燃性を得る必要があることである。これらの重合体をもつ固有の可塑性のために、多くの公知の燐をベースにした難燃剤はVICAT温度が低いことによって実証されるようにABSの熱変形温度を低下させる。従って熱変形温度を著しく低下させることなくABS重合体に難燃性を付与する有効な方法が必要とされている。

【0009】

(本発明の簡単な要約)

本発明の一態様に従えば、ABS樹脂の場合、V I C A T温度に反映されるように重合体の熱変形温度を実質的に低下させることなく極めて効果的な難燃性を得ることができることが見出だされた。これらの有利な結果は、有機性のハロゲン含有添加物または他の燐含有難燃性添加物、或いはポリ燐酸アンモニウムまたはメラミンピロフォスフェートのような相乗作用剤を使用せずに、特定のジヒドロカルビル置換ペンタエリスリチルジフォスフォネートを用いることによって可能になる。従って本発明のこの態様は、有機性のハロゲン含有材料を使用しないで難燃性に対する当業界の強い要望または必要性に応えると同時に、優れた難燃特性を達成するために単一の燐含有添加物だけを使用し得る組成物を提供する。実際にこの本発明の態様は、重合体材料にしばしば使用されるハロゲン含有添加物またはアンチモン含有成分に関する環境的な配慮を全くせずにすむ極めて経済的なABS樹脂組成物を提供することができる。また本発明のこの態様は、最終用途に必要とされる物理的性質が実質的に損なわれない難燃性をもったABS組成物を提供することができる。

【0010】

従って本発明のこの態様によれば、その一具体化例において、(a) ABS樹脂、および(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8またはそれ以下である少なくとも1種のP、P'—ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートからつくられる配合物から成るハロゲンを含まない重合体組成物であり、ここで(c) 該ABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、(d) 1種または複数のP、P'—ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートが該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤またはアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含んでいない組成物が提供される。

【0011】

本発明の第2の態様は特に、1種またはそれ以上の上記P、P'—ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートを或る種のジフォスフェートまたはジフォスフィネートと一緒に使用すれば優れた難燃性が得られると同時に、V I C A T温度で反映されるような高い熱変形温度とI z o d衝撃強さの値に反映

されるような高い衝撃強さとの間で優れたバランスが得られるという発見に基づいている。事実、適当な量で適当な相対的な割合のジフォスフェートまたはジフォスフィネートをP、P' - ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと一緒に使用すると、組成物の燃焼抵抗性を犠牲にすることなく得られた難燃性をもった重合体組成物の全体的な物理的性質を改善することができる。

【0012】

さらに本発明の第2の態様の有利な結果は、ハロゲン含有添加物成分を使用せずにこれらの燐含有添加物の組合せを使用することにより種々の熱可塑性重合体において得ることができる。即ち本発明のこの態様は、少なくとも有機性のハロゲン含有材料を使用しないという難燃剤に対する当業界の強い要望に、或る場合には必要性に応えると同時に、物理的性質を犠牲にすることなく優れた難燃性を達成し得る組成物を提供する。実際に本発明のこの態様は、重合体材料にしばしば使用されるハロゲン含有添加物またはアンチモン含有成分に関する環境的な配慮を全くせずにすむ極めて経済的な熱可塑性組成物を提供することができる。また本発明のこの態様は、最終用途に必要とされる物理的性質が実質的に損なわれない難燃性をもった熱可塑性組成物を提供することができる。

【0013】

従って本発明のこの態様によれば、その一具体化例において、(a) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8またはそれ以下である少なくとも1種のP、P' - ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および(b) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)からつくられ、(a) : (b) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1、好ましくは4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にあるハロゲンを含まない難燃性添加剤組成物が提供される。この添加剤組成物もアンチモンを含んでいないことが好ましい。

【0014】

本発明のこの態様の他の具体化例においては、(i) 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および難燃性を与える量の(ii) (a) 2個のヒドロカルビル置換基の全炭素数が8またはそれ以下である少なくとも1種のP、P' - ジヒドロカ

ルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および (b) 少なくとも1種のアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフィネート) からつくられ、(a) : (b) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1、好ましくは4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にある組み合わせからつくられた配合物から成るハロゲンを含まない難燃性をもった重合体組成物が提供される。この重合体組成物もアンチモンを含まないことが好適である。

【0015】

基質の重合体を用いてさらに希釈することなく成形または押し出す (即ち成型型を通して) ことができる本発明の上記具体化例の重合体配合物に関連して、本明細書および特許請求の範囲に使用される「難燃性を与える量」とは、(1) 上記第1の態様に関連して唯一の燐含有難燃剤成分として使用される場合のP、P' - ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートの量、および (2) 上記第2の態様に関連して組合された燐含有難燃剤成分として使用されるアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフェート) および/またはアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフィネート) の組合された全量が、それぞれの場合、特定の重合体に対しこのような燐含有難燃剤を配合しこれらの配合物からつくられた試験試料がUL-94試験法においてV-0の評点を示し得るのに必要な燐含有難燃剤の少なくとも最低の量であることを意味する。即ちこれらの状況において重合体の量に対しこのような最低量よりも多い量を使用することができ、この量を難燃性を与える量と考えることができるが、重合体に対するこのような燐含有難燃剤の量は、得られた混合物から各試料毎に組成が実質的に均一で許容し得る性質をもった成形試料をつくることができないほど多い量であってはならない。他方、他の重合体予備原料を用いさらに希釈して仕上げられた成形品、押し出しまたは発泡成形体、或いは製品 (成形品) にするためのマスターバッチ配合物または粉末配合物に関しては、最低の「難燃性を与える量」よりも多い量の燐含有難燃剤を使用することができる。

【0016】

本発明の他の具体化例は下記の本発明の説明および特許請求の範囲から明らか

であろう。

【0017】

(本発明の詳細な説明)

本発明の第1の態様

上記のように、本発明のこの態様においては、(a) ABS樹脂、および(b) 難燃性を与える量の、2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8またはそれ以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートからつくられる配合物から成るハロゲンを含まない重合体組成物であり、ここで(c) 該ABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、(d) 1種または複数のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートが該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、(e) 該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤またはアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含んでいない組成物を提供される。

【0018】

本発明のこの態様を実施するのに使用されるフォスフォネートは種々の方法で名前を付けることができる。例えばP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジヒドロカルビルペンタエリスリトールジフォスフォネートまたはジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート等である。燐原子上のヒドロカルビル置換基は同一または相異なることができ、飽和または不飽和の脂肪族ヒドロカルビル基、飽和または不飽和の脂環式ヒドロカルビル基、または芳香族のヒドロカルビル基であることができるが、二つの置換基の全炭素数は8またはそれ以下であるという要求を満たさなければならない。従ってこのようなヒドロカルビル基は炭素数最高7のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキルアルキル、アリール、アルカリール、またはアラルキル基であることができる。存在することができる単一のアリール、アルカリール、またはアラルキル基はフェニル、トリル、またはベンジル基であり、フェニルの場合には他のヒドロカルビル基は1個または2個の炭素原子をもつことができるが、一つの基がトリルまたはベンジルの場合には他の基はメチルである。本発明を実施する上で使用できる対称的なジヒドロカルビルペンタ

エリスリチルジフォスフォネートの例には、ジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジエチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジプロピルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジイソプロピルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジブチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジイソブチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジ-sec-ブチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジ-tert-ブチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジビニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジアリルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジプロペニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジ(2-ブテニル)ペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジ(2-プロピニル)ペンタエリスリチルジフォスフォネート、ジシクロプロピルカルビニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および同様な化合物が含まれる。本発明を実施するのに使用できる非対称的なジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートの例には、P-エチル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-エチル-P'-ブチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-イソブチル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-メチル-P'-ビニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-アリル-P'-ペンチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-メチル-P'-フェニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-エチル-P'-フェニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-フェニル-P'-ビニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-エチニル-P'-フェニルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-メチル-P'-o-トリルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-メチル-P'-m-トリルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-メチル-P'-p-トリルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-ベンジル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-シクロヘキシル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-4-メチルシクロヘキシル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-シクロヘキス-3-エニル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、P-2-メチルシクロペンタ-3-エニル-P'-メチルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および同様な化合物、並びにこれらの2種または

それ以上の化合物の混合物が含まれる。コスト効果の観点から好適な化合物はジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートである。このような化合物の製造に使用できる或いは適用できる方法は公知であり、例えば上記米国特許 3, 141, 022号および同 4, 154, 721号に記載されている。

【0019】

本発明のこの態様に従って上記成分 (b) を難燃性が得られる量で成分 (a) (ないしは難燃剤を含まないABS樹脂) に配合すると、得られたABS組成物は、公知の標準的なUL-94試験法にかけた場合、V-0の評点を示す成形された試験試料を与える。

【0020】

ABS樹脂、それを製造する方法、それを成形、押し出しおよび発泡させる方法、およびそれからつくり得る成形品および成形体(製造製品)は当業界に公知であり、文献に報告されている。ABSに関する上記の技術に関心のある人は例えばJohn Wiley and Sons, Inc. 1963年発行、Kirk Othmer著、Encyclopedia of Chemical Technology、第2版、第1巻、338~351頁; John Wiley and Sons, Inc. 1978年発行、Kirk Othmer著、Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、第1巻、442~446頁; John Wiley and Sons, Inc. 1964年発行、Encyclopedia of Polymer Science and Technology、第1巻、374~444頁; および上記Encyclopediaの引用頁に記載された他の関連する文献を参照されたい。これらの文献は参考のために添付されている。本発明を実施するのに適したABS樹脂は多数の市販製品から入手することができる。

【0021】

下記実施例は例示の目的のためであり、本発明を限定するものではない。これらの実施例において特記しない限りすべての割合は重量による。

【0022】

実施例1および2、および対照例CE-3~CE-5

Brabender 混合器中において温度 175℃ でローターの速度を 50～75 rpm にして 5 分間混合することにより、ABS (Dow Chemical Co. 製 Magnum PG) を表 1 に示す割合 (pph) で添加剤と配合した。調合した樹脂を次に圧縮成形し、切断して 12.7×1.27×約 0.159 cm (5×0.5×0.0625 インチ) の大きさの棒状の試験試料にした。次にこの試験試料について UL-94 法による垂直燃焼試験を行った。実施例 1 および 2 は本発明の例であり、実施例 CE-3、CE-4 および CE-5 は対照の目的で示した。

【0023】

【表 1】

表 1

燐含有成分	実施例 1	実施例 2	CE 3	CE 4	CE 5
なし(未処理の ABS)	70	75	70	70	70
ジメチルペンタエリスリチルフォスフォネート	30	25	--	--	--
レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)	--	--	30	--	--
ホリ燐酸アンモニウム	--	--	--	30	--
ジフェニルペンタエリスリチルフォスフェート	--	--	--	--	30
UL-評点	V-0	V-0*	V-2	NR	V-2
燃焼時間(全部で 5 試料 2 個燃焼)	< 10 秒	< 10 秒	20 秒	**	33 秒

【0024】

* 10 回燃焼させた内の 1 回において試料が滴り落ち綿を燃焼させた。

** 若干の試料は 30 秒以上燃焼した。NR = UL の評点なし。

厚さ約 0.318 cm (1/8 インチ) の試料について 1 kg の荷重をかけて行った VICAT 試験 (ASTM D 1525) において、実施例 1 および 2

のABS組成物は107.5℃および105℃の値を与えたが、これに対し未処理のABSは105.2℃であった。従って本発明の組成物はこれらの試験において熱変形特性に何等劣化が見られなかった。

【0025】

本発明の第2の態様

本発明のこの態様は、(a) 2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8またはそれ以下である少なくとも1種のP、P' - ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および(b) 少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) からつくられ、(a) : (b) の重量比が1 : 1 ~ 20 : 1、好ましくは4 : 1 ~ 6 : 1の範囲にあるハロゲンを含まない難燃性添加剤組成物に関することを想起されたい。

【0026】

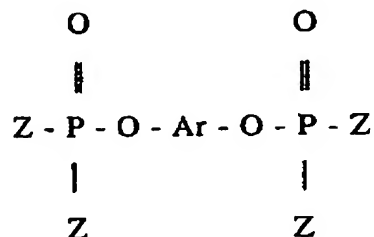
本発明のこの態様に使用されるフォスフォネートは本発明の第1の態様に関して前に記載したフォスフォネートの任意の一つ、またはその二つまたはそれ以上の任意の組合せであることができる。

【0027】

少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート) および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート) が本発明のこの態様を実施するのに使用される他の燐含有添加剤を構成している。これらの化合物は下記一般式で表すことができる。

【0028】

【化1】



【0029】

ここで各Zは同一または相異なることができるヒドロカルビル基であるか、或いは同一または相異なることができるヒドロカルビルオキシ基であり、Arは2価の芳香族部分である。Z基がヒドロカルビルである場合、この化合物はアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）であり、Z基がヒドロカルビルオキシである場合、この化合物はアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）である。典型的にはヒドロカルビル基およびヒドロカルビルオキシ基はそれぞれ1～20個、好ましくは1～10個の炭素原子を含んでいる。このようなヒドロカルビル基はアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、アラルキル、シクロアルキルアルキル、シクロアルキルアリール、または同様なヒドロカルビル基であることができる。最も好ましくはヒドロカルビル基は炭素数6～10のアリール、特にフェニルである。2価の芳香族部分Arは典型的には6～20個の炭素原子を含み、単環の芳香族部分（例えばフェニレン基）または多環の芳香族部分、例えばビフェニレン基（例えば $-C_6H_4-C_6H_4-$ ）、ナフチレン基（例えば $-C_{10}H_6-$ ）、オキシビフェニレン基（例えば $-C_6H_4-O-C_6H_4-$ ）、アルキレンビフェニレン基（例えば $-C_6H_4-R-C_6H_4-$ 、ここでRは長さ1～4個の炭素鎖を含み全部で炭素数が1～6のアルキレン基）または同様な基である。上記芳香族部分には1個またはそれ以上のヒドロカルビル基、例えばアルキル基が置換していることができる。アリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）の例としては次のような化合物がある。レゾルシノールビス（ジメチルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジエチルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジプロピルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジブチルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジオクチルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジビニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジアリルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジシクロヘキシルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジメチルシクロヘキシルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジシクロヘキセニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジメチルシクロヘキセニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジトリルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジエチルフェニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジ

ー1-ナフチルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2-ナフチルフォ
スフェート)、レゾルシノールビス(ジベンジルフォスフェート)、レゾルシノ
ールビス(ジ-2-メチルベンジルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジ
-3-メチルベンジルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-4-メチル
ベンジルフォスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェネチルフォスフェート
)、レゾルシノールビス(ジ- α -メチルベンジルフォスフェート)、レゾルシ
ノールビス(ジシクロプロピルカルビニルフォスフェート)、ヒドロキノンビス
(ジメチルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジエチルフォスフェート)、
ヒドロキノンビス(ジプロピルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジブチル
フォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジオクチルフォスフェート)、ヒドロキ
ノンビス(ジビニルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジアリルフォスフェ
ート)、ヒドロキノンビス(ジシクロヘキシルフォスフェート)、ヒドロキノ
ンビス(ジメチルシクロヘキシルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジシクロ
ヘキセニルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジメチルシクロヘキセニルフ
ォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジトリルフォスフェート)、ヒドロキノ
ンビス(ジキシリルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジエチルフェニルフォ
スフェート)、ヒドロキノンビス(ジ-1-ナフチルフォスフェート)、ヒドロ
キノンビス(ジ-2-ナフチルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジベンジ
ルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジ-2-メチルベンジルフォスフェー
ト)、ヒドロキノンビス(ジ-3-メチルベンジルフォスフェート)、ヒドロキ
ノンビス(ジ-4-メチルベンジルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジフ
ェネチルフォスフェート)、ヒドロキノンビス(ジ- α -メチルベンジルフォス
フェート)、ヒドロキノンビス(ジシクロプロピルカルビニルフォスフェート)
、カテコールビス(ジメチルフォスフェート)、カテコールビス(ジエチルフォ
スフェート)、カテコールビス(ジプロピルフォスフェート)、カテコールビス
(ジブチルフォスフェート)、カテコールビス(ジオクチルフォスフェート)、
カテコールビス(ジビニルフォスフェート)、カテコールビス(ジアリルフォス
フェート)、カテコールビス(ジシクロヘキシルフォスフェート)、カテコール
ビス(ジメチルシクロヘキシルフォスフェート)、カテコールビス(ジシクロヘ

キセニルフォスフェート)、カテコールビス(ジメチルシクロヘキセニルフォス
 フェート)、カテコールビス(ジトリルフォスフェート)、カテコールビス(ジ
 キシリルフォスフェート)、カテコールビス(ジエチルフェニルフォスフェート
)、カテコールビス(ジー1-ナフチルフォスフェート)、カテコールビス(ジ
 ー2-ナフチルフォスフェート)、カテコールビス(ジベンジルフォスフェート
)、カテコールビス(ジー2-メチルベンジルフォスフェート)、カテコールビ
 ス(ジー3-メチルベンジルフォスフェート)、カテコールビス(ジー4-メチ
 ルベンジルフォスフェート)、カテコールビス(ジフェネチルフォスフェート)
 、カテコールビス(ジー α -メチルベンジルフォスフェート)、カテコールビス
 (ジシクロプロピルカルビニルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノー
 ル-4, 4'-ビス(ジメチルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノー
 ル-4, 4'-ビス(ジエチルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノー
 ル-4, 4'-ビス(ジブチルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノー
 ル-4, 4'-ビス(ジフェニルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノ
 ール-3, 3'-ビス(ジメチルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェノ
 ール-3, 3'-ビス(ジフェニルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェ
 ノール-3, 3'-ビス(ジアリルフォスフェート)、1, 1'-オキシジフェ
 ノール-3, 3'-ビス(ジシクロヘキシルフォスフェート)、1, 1'-オキ
 シジフェノール-2, 2'-ビス(ジメチルフォスフェート)、1, 1'-オキ
 シジフェノール-2, 2'-ビス(ジシクロヘキセニルフォスフェート)、1,
 1'-オキシジフェノール-2, 2'-ビス(ジフェニルフォスフェート)、メ
 チレンビスフェノールビス(ジメチルフォスフェート)、メチレンビスフェノー
 ルビス(ジフェニルフォスフェート)、メチレンビスフェノールビス(ジベンジ
 ルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(m-クレゾール)ビス(ジフェ
 ニルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(o-クレゾール)ビス(ジフ
 ェニルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(m-クレゾール)ビス(ジ
 メチルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(o-クレゾール)ビス(ジ
 メチルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(m-クレゾール)ビス(ジ
 ベンジルフォスフェート)、4, 4'-メチレンビス(o-クレゾール)ビス(

ジベンジルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジメチルフォスフェート) (別名、ビスフェノール-A-ジメチルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジフェニルフォスフェート) (別名、ビスフェノール-A-ジフェニルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジベンジルフォスフェート) (別名、ビスフェノール-A-ジベンジルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジフェニルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジフェニルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジメチルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジメチルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジベンジルフォスフェート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジベンジルフォスフェート)、1, 1'-エチリデンビスフェノールビス (ジフェニルフォスフェート)、1, 1'-プロピリデンビスフェノールビス (ジフェニルフォスフェート)、ベンジリデンビス (ジフェニルフォスフェート)、および同様な化合物。

【0030】

本発明のこの態様を実施するのに用いられるアリールビス (ジヒドロカルビルフォスフィネート) の例としては次のような化合物が含まれる。レゾルシノールビス (ジメチルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジエチルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジプロピルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジブチルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジオクチルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジビニルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジアリルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジシクロヘキシルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジメチルシクロヘキシルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジシクロヘキセニルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジメチルシクロヘキセニルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジトリルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジキシリルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジエチルフェニルフォスフィネート)、レゾルシノールビス (ジ-1-ナフチルフォスフィネート)、レゾルシノールビ

ス（ジ-2-ナフチルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジベンジルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジ-2-メチルベンジルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジ-3-メチルベンジルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジ-4-メチルベンジルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジフェネチルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジ- α -メチルベンジルフォスフィネート）、レゾルシノールビス（ジシクロプロピルカルビニルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジメチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジエチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジプロピルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジブチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジオクチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジビニルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジアリルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジシクロヘキシルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジメチルシクロヘキシルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジシクロヘキセニルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジメチルシクロヘキセニルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジトリルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジキシリルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジエチルフェニルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ-1-ナフチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ-2-ナフチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジベンジルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ-2-メチルベンジルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ-3-メチルベンジルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ-4-メチルベンジルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジフェネチルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジ- α -メチルベンジルフォスフィネート）、ヒドロキノンビス（ジシクロプロピルカルビニルフォスフィネート）、カテコールビス（ジメチルフォスフィネート）、カテコールビス（ジエチルフォスフィネート）、カテコールビス（ジプロピルフォスフィネート）、カテコールビス（ジブチルフォスフィネート）、カテコールビス（ジオクチルフォスフィネート）、カテコールビス（ジビニルフォスフィネート）、カテコールビス（ジアリルフォスフィネート）、カテコールビス（ジシクロヘキシルフォスフィネート）、カテコールビス（ジメチルシクロヘキシルフォスフィネー

ト)、カテコールビス(ジシクロヘキセニルフォスフィネート)、カテコールビス(ジメチルシクロヘキセニルフォスフィネート)、カテコールビス(ジトリルフォスフィネート)、カテコールビス(ジキシリルフォスフィネート)、カテコールビス(ジエチルフェニルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー1-ナフチルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー2-ナフチルフォスフィネート)、カテコールビス(ジベンジルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー2-メチルベンジルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー3-メチルベンジルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー4-メチルベンジルフォスフィネート)、カテコールビス(ジフェネチルフォスフィネート)、カテコールビス(ジー α -メチルベンジルフォスフィネート)、カテコールビス(ジシクロプロピルカルビニルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-4, 4'-ビス(ジメチルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-4, 4'-ビス(ジエチルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-4, 4'-ビス(ジブチルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-4, 4'-ビス(ジフェニルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-3, 3'-ビス(ジメチルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-3, 3'-ビス(ジフェニルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-3, 3'-ビス(ジアリルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-3, 3'-ビス(ジシクロヘキシルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-2, 2'-ビス(ジメチルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-2, 2'-ビス(ジシクロヘキセニルフォスフィネート)、1, 1'-オキシジフェノール-2, 2'-ビス(ジフェニルフォスフィネート)、メチレンビスフェノールビス(ジメチルフォスフィネート)、メチレンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフィネート)、メチレンビスフェノールビス(ジベジルフォスフィネート)、4, 4'-メチレンビス(m-クレゾール)ビス(ジフェニルフォスフィネート)、4, 4'-メチレンビス(o-クレゾール)ビス(ジフェニルフォスフィネート)、4, 4'-メチレンビス(m-クレゾール)ビス(ジメチルフォスフィネート)、4, 4'-メチレンビス(o-クレゾール)ビス(ジメチルフォスフィネート)、4, 4'-メチレンビス(m

ークレゾール) ビス (ジベンジルフオスフィネート)、4, 4'-メチレンビス (o-クレゾール) ビス (ジベンジルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジメチルフオスフィネート) (別名、ビスフェノール-A-ジメチルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジフェニルフオスフィネート) (別名、ビスフェノール-A-ジフェニルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス (ジベンジルフオスフィネート) (別名、ビスフェノール-A-ジベンジルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジフェニルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジフェニルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジメチルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジメチルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (m-クレゾール) ビス (ジベンジルフオスフィネート)、2, 2'-プロピリデンビス (o-クレゾール) ビス (ジベンジルフオスフィネート)、1, 1'-エチリデンビスフェノールビス (ジフェニルフオスフィネート)、1, 1'-プロピリデンビスフェノールビス (ジフェニルフオスフィネート)、ベンジリデンビス (ジフェニルフオスフィネート)、および同様な化合物。

【0031】

参照を容易にするために以後しばしばP, P'-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートを一般に「フォスフォネート」と呼び、アリールビス (ジヒドロカルビルフォスフェート) を一般に「フォスフェート」と呼び、アリールビス (ジヒドロカルビルフォスフィネート) を一般に「フォスフィネート」と呼ぶことにする。

【0032】

フォスフォネート (a) 対フォスフェートおよび/またはフォスフィネート (b) の相対的な割合は、典型的にはフォスフェートおよび/またはフォスフィネート (b) 1重量部当たりフォスフォネートが1~20重量部の範囲である。好ましくは (a) : (b) の重量比は (b) 1重量部当たり (a) が1~10重量部である。 (a) : (b) の重量比は (b) 1重量部当たり (a) が4~6重量

部であることがさらに好適である。最も好ましくは (a) : (b) の重量比は (b) 1 重量部当たり (a) 5 重量部である。(b) がフォスフェートとフォスフィネートとの組合せである場合、フォスフェートとフォスフィネートとの間の相対的な割合は一方が痕跡量である場合と他方が痕跡量である場合との間の任意の割合である。換言すれば、フォスフェートおよびフォスフィネートは互いに任意のすべての割合で使用することができる。

【0033】

本発明の添加剤を配合することができる熱可塑性重合体には次のような重合体が含まれる。ポリスチレン；2種またはそれ以上のスチレン系単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等の共重合体；ゴムで変性したビニル芳香族のに単独重合体または共重合体（例えば高衝撃性ポリスチレン）；ABS、熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート等、熱可塑性ポリアミド、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン6, 12等；ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、例えばポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキシド)；ポリスルホン；ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、エチレンと1種またはそれ以上の高級ビニル型オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンとの共重合体；異なった重合体の配合物または複合体、例えばポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキシド)とポリスチレンとの配合物、および同様な物質。本発明のこの態様を実施する際使用するのに適した添加剤を含まない多数の熱可塑性重合体は市販品から得ることができる。本発明を実施する際使用するのに好適な熱可塑性重合体はABSおよびスチレン重合体、特に高衝撃性ポリスチレンである。

【0034】

本発明のこの態様のABS重合体組成物は成分(a)および(b)の予備配合物（例えば粉末配合物）の形をしていることができ、これを適当な温度および圧力条件下で成形または押し出しを行い、発泡した（膨張させた）或いは発泡させ

ない（膨張させない）条件のいずれかで成形体または成形製品にすることができる。同様にこの組成物が成形されたまたは押し出された製品または成形体自身であることができる。また本発明のこの態様のABS重合体組成物は、成分（b）の濃度が製作されるべき最終的な仕上げられた成形体または成形製品中における意図された濃度よりも高いマスターバッチまたは濃縮された予備配合物の形をしていることができる。このようなマスターバッチおよび濃縮された予備配合物を別のABS材料と乾燥した材料または熔融配合物として混合または配合し、次いでこれを成形または押し出して仕上げられた成形体または成形製品にすることができる。

【0035】

本発明のこの態様の重合体組成物は（A）少なくとも1種のフォスフォネート、および（B）少なくとも1種のフォスフェートまたは（C）少なくとも1種のフォスフィネート、或いは（D）少なくとも1種のフォスフェートおよび少なくとも1種のフォスフィネートの組み合わせから成る予備配合物（例えば粉末配合物）の形をしており、これを適当な温度および圧力条件下で成形または押し出しを行い、発泡した（膨張させた）或いは発泡させない（膨張させない）条件のいずれかで成形体または成形製品にすることができる。同様にこの組成物が成形されたまたは押し出された製品または成形体自身であることができる。また本発明のこの態様の重合体組成物は、その中の難燃剤の濃度が製作されるべき最終的な仕上げられた成形体または成形製品中における意図された濃度よりも高いマスターバッチまたは濃縮された予備配合物の形をしていることができる。このようなマスターバッチおよび濃縮された予備配合物を別の重合体と乾燥した材料または熔融配合物として混合または配合し、次いでこれを成形または押し出して仕上げられた成形体または成形製品にすることができる。

【0036】

本発明の第2の態様に従って上記の難燃剤を難燃性を与える量で熱可塑性重合体（即ちハロゲン含有難燃剤添加物を含まず、好ましくはアンチモンを含む添加剤成分も含まない熱可塑性重合体）の中に配合した場合、得られる重合体組成物は、公知のUL-94試験法で試験した際V-0の評点を示す成形された試験試

料を与える。配合物をつくる際、個々の難燃剤は別々に基質重合体と配合することができる。しかし(A)少なくとも1種のフォスフォネート、および(B)少なくとも1種のフォスフェートまたは(C)少なくとも1種のフォスフィネート、或いは(D)少なくとも1種のフォスフェートおよび少なくとも1種のフォスフィネートの組み合わせから成る予備混合物を配合操作に使用することが好ましい。このようにして配合の際の誤動作の傾向が減少し、一般に配合操作は一層容易になる。

【0037】

本発明の第2の態様に関する下記の実施例は例示の目的であって本発明を限定するものではない。これらの実施例において割合は100重量部当たりの重量部(pph)で表される。

【0038】

実施例3～5、および対照例CE-6～CE-9

Brabender 混合器中において温度175℃でローターの速度を50～75rpmにして5分間混合することにより、ABS(Dow Chemical Co. 製 Magnum PG)を表2に示す割合(pph)で添加剤と配合した。調合した樹脂を次に圧縮成形し、切断して12.7×1.27×約0.159cm(5×0.5×0.0625インチ)の大きさの棒状の試験試料にした。次にこの試験試料についてUL-94法による垂直燃焼試験を行った。実施例3～5は本発明の例であり、実施例CE-6～CE-9は対照の目的で提示した。

【0039】

【表2】

表2

成分	実施例3	実施例4	実施例5	CE-6	CE-7	CE-8	CE-9
ABS	70	70	70	70	75	70	70
ペンタエリスリチル ジメチルフォスフォネート	25	25	25	30	25	--	--
レゾルシノールビス- (ジフェニルフォスフェート)	5	--	--	--	--	30	15
レゾルシノールビス (ジフェニルフォスフィネート)	--	5	--	--	--	--	--
ビスフェノール-A-ビス (ジフェニルフォスフェート)	--	--	5	--	--	--	--
トリフェニルフォスフェート	--	--	--	--	--	--	15
UL-評点	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
燃焼時間 (全部で5試料, 2個燃焼)	< 10秒	< 10秒	< 10秒	< 10秒	< 10秒	20秒	12秒

【0040】

実施例6および7、および対照例CE-9～CE-12

実施例1～3におけるように種々の調合物から多数の試験試料をつくり、標準的な物理的性質の決定を行った。試験した材料および試験結果を表3に示す。実施例6および7は本発明を例示する。実施例CE-9～CE-12は対照の目的で示した。実施例CE-12に使用した難燃剤は公知の市販のハロゲンおよびアンチモンを含む難燃剤系である。

【0041】

【表3】

表3

物理的性質	実施例6	実施例7	CE-9	CE-10	CE-11	CE-12
ABS	75	75	70	75	100	72
ペンタエリスリチルジメチルフォスフォネート	20	15	30	25	--	--
レゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)	5	10	--	--	--	--
テトラブROMビスフェノールA (24%) + Sb ₂ O ₃ (4%)	--	--	--	--	--	28
IZOD 1/8インチ(フィート・ポント/インチ)	0.99	0.99	0.44	0.56	2.27	0.95
VICAT(°C)	94	81	107.7	105	105.2	88.8

【0042】

本発明の両方の態様

本発明の個々の態様の難燃性をもった重合体組成物は、特定の態様の特定の難燃剤を3～50重量%の難燃性を与える量で含む仕上げられた重合体組成物であるが、大部分の場合、この量の上限は40重量%である（従って該組成物は3～40重量%の範囲の難燃剤を含む）ことがもっと望ましく、多くの場合この量の上限は30重量%である（従って該組成物は3～30重量%の範囲の難燃剤を含む）ことがさらに望ましい。特定の態様に対し、このような難燃剤が特定の態様の基質の樹脂の中に配合された後どのような化学的な形または組成で存在しても、仕上げられた組成物は好ましくは10～40重量%、最も好ましくは20～30重量%の範囲の使用可能な燐含有難燃剤を含んでいる。これらの重量%は配合組成物をつくるのに用いられる使用可能な樹脂と使用可能な燐含有難燃剤との和に基づく値であり、仕上げられた重合体組成物をつくるのに使用される他の成分の量は除いた値である。上に述べたように、このような重合体組成物を製造する方法の一つの方法は、使用可能な基質樹脂と最終的な仕上げ製品の中に含まれるべき濃度よりも高い濃度の使用可能な燐含有難燃剤からつくられたマスターバッチまたは添加剤に富んだ予備配合組成物を使用する方法である。このようなマスターバッチまたは添加剤に富んだ予備配合組成物は典型的には基質樹脂と使用される燐含有難燃剤との和100重量部当たり20～90重量部の使用可能な燐含有難燃剤からつくられた熔融配合マスターバッチまたは粉末配合物である。このような

マスターバッチおよび添加剤に富んだ予備配合組成物は、本発明の他の具体化例をなすものであり、適当な量のマスターバッチまたは添加剤に富んだ予備配合物を難燃剤成分を含まない適当な量の同じ基質と配合し、一緒に配合した後どのような形で存在していようとも、基質と使用される燐含有難燃剤の最終的な使用割合をもつ配合物をつくることにより仕上げられた重合体組成物をつくるのに使用することができる。本発明の第1の態様においては、ABS樹脂が組成物の唯一の重合体成分であり、ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートは組成物の唯一の燐含有成分であることに留意すべきである。また、本発明の第2の態様においては、使用される難燃剤は(1)少なくとも1種のジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートおよび(2)少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)、或いは少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)と少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)との組み合わせであり、基質の重合体または樹脂が唯一の熱可塑性重合体または熱可塑性重合体の組み合わせであることに留意すべきである。

【0043】

ハロゲン含有添加剤を本発明の組成物に意図的に加えることはない。従って本発明の組成物は、合成または製造に使用される材料(溶媒、触媒等)、工程または工程の装置に由来して生じる不純物以外ハロゲンを含んでいない。典型的には添加剤組成物、例えば本発明により本発明の仕上げられた重合体を製造するのに使用し得る難燃剤成分のマスターバッチまたは予備配合物は、もし存在するとしても添加剤組成物の100万重量部当たり約1000重量部(ppmw)を越えるハロゲン不純物を含んでいない。従って含有されるこのような添加剤組成物に関連して「ハロゲンを含まない」という言葉は、もし存在するとしても約1000ppmw以下のハロゲンしか含まないことを意味する。本発明の仕上げられた重合体組成物は典型的には全重合体組成物100万重量部当たり約100重量部以下のハロゲン不純物しか含んでいない。従って本明細書において仕上げられた重合体組成物に関連して使用される「ハロゲンを含まない」という言葉は、存在

するとしても約100ppmw以下のハロゲンしか含んでいないことを意味する。通常本発明の重合体組成物からつくられた樹脂または発泡体を製造する際、ハロゲン含有溶媒またはハロゲン含有ガスを使用しない限り、これらの組成物はこの価よりも少ない量のハロゲンしか含んでいない。

【0044】

同様に好適具体化例においては、本発明の組成物にはアンチモンを含む添加剤を意図的に加えることはない。このような好適組成物は、アンチモン添加剤によって配合用の装置が汚染されることにより重合体配合物の中に混入された可能性のある偶然見出だされるような痕跡量のアンチモン、例えばこのような装置に以前使用された酸化アンチモンのような不純物以外、アンチモンを含む成分を含んでいない。

【0045】

本発明のさらに他の具体化例は使用可能な基質の重合体に難燃性を付与する方法であり、この方法は、得られた重合体組成物の中において使用可能な難燃剤がいかなる化学的な組成および形で存在しようとも、該重合体組成物が難燃性を与えるような量の燐含有難燃剤を含むように該難燃剤を該重合体中に混入する方法である。上に述べたように、このような重合体組成物はUL-94試験法においてV-0の評点を示す試験試料を与えることができる。本発明の使用可能な難燃剤を使用可能な基質重合体に混入する工程は、重合体をつくる前またはその途中で行うことができる。例えばこのような成分は単量体に対し、或いは重合体の製造に使用される重合系に加えることができる。同様に、重合反応の工程自身の中で難燃剤を重合混合物に加えることができる。しかし重合体を製造した後に本発明の難燃剤を使用可能な重合体に加えることが好ましい。また重合の前およびその途中、或いは重合の前および後、または重合の途中および後、或いは重合の前、途中および後において段階的に添加を行うこともできる。

【0046】

他の成分、例えば押し出し助剤（例えばステアリン酸バリウムまたはステアリン酸カルシウム）、不純物除去剤（例えば酸化マグネシウムまたはピロリン酸四ナトリウム）、染料、顔料、充填剤、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、補強材等

を本発明の重合体組成物に含ませることができる。本発明の重合体組成物が膨張させた即ち発泡した重合体材料として設計されている場合には、気孔の大きさを制御する造核剤（例えばタルク、珪酸カルシウム、またはインジゴ）を含ませることが望ましい。本発明の組成物を使用する上で選ばれる特定の材料は、意図された用途に対して仕上げられた重合体組成物の性質に実質的な悪影響を与えてはならない。

【0047】

本発明のこの態様を構成する配合物または組成物の製造には種々の公知方法を使用することができる。例えば仕上げられた配合物中に混入すべき成分を粉末の形で配合した後、押し出し、圧縮または射出成形法によって成形することができる。同様にBanbury混合器、Brabender混合器、ロール・ミル、捏和器、または他の同様な混合装置の中で成分を混合した後、例えば押し出して所望の形または形態にし、次いで粉砕して粒状物またはペレットにするか、或いは他の方法を用いることができる。

【0048】

本発明の組成物は、通常の難燃性を付与された重合体を成形または押し出して通常製造されるタイプの有用な製品の製造に使用することができる。同様に本発明の組成物から発泡させた即ち膨張させた成形体または製品を製造することもできる。温度および圧力のような成形および押し出しの条件は通常推奨される範囲内にある。難燃性をもった熱可塑性重合体から発泡させた即ち膨張した成形体または製品を製造するのに通常用いられる条件は、殆どまたは全く変更することなく本発明の組成物にも使用することができる。

【0049】

本明細書および特許請求の範囲の任意の箇所で参照された各成分または構成要素は、それが単数または複数の如何に拘わらず、1種またはそれ以上の他の成分と混入、混合または配合する少なくとも前に存在した化学的な形および組成における物質を規定するものとする。混合物自身の中でどのような化学変化、転移および／または反応が起こるかは問題ではない。何故ならこのような変化、転移および／または反応は特定の成分または構成要素を本明細書の説明に基づく条件下

においた当然の帰結であるからである。また、特許請求の範囲においては物質を現在形（例えば「含む」または「ある」）で記述しているが、物質は、本明細書の記述に従って1種またはそれ以上の他の物質と最初に接触、配合または混合された直前に存在した形で参照されるものとすることを了解されたい。本明細書の記述に従った場合、物質は、接触、配合または混合操作の過程において化学反応、錯体生成、溶媒和、イオン化、または他の転移により元の同一性を失う可能性があるという事実も、本発明の範囲および限度内に入るものとする。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月5日(2000.9.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤からつくられた配合物から成る難燃性重合体組成物において、

(I) 該配合物はそれに加えて少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)および/または少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)から、該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび/またはフォスフィネートの重量比が1:1~20:1の範囲になるようにつくられるか;或いは

(II) 該重合体はABS樹脂であってABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤が該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まない組成物であり;且つ

(III) 該重合体組成物は添加されたハロゲン含有添加剤成分を含んでいないことを特徴とする難燃性重合体組成物。

【請求項2】 該組成物は少なくとも1種の熱可塑性重合体と2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤とからつくられた配合物から成り、該重合体はABS樹脂であってABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤が該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモ

ン含有難燃性相乗作用剤を含まない組成物であることを特徴とする請求項1記載の難燃剤重合体組成物。

【請求項3】 該組成物は少なくとも1種の熱可塑性重合体と2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P'－ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤とからつくられた配合物から成り、該配合物はそれに加えて少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）から、該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／またはフォスフィネートの重量比が1：1～20：1の範囲になるようにつくられることを特徴とする請求項1記載の難燃剤重合体組成物。

【請求項4】 該組成物中の該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤の量は30重量%以下であることを特徴とする請求項1～3記載の組成物。

【請求項5】 該組成物は熔融配合されたマスターバッチまたは粉末予備配合物であることを特徴とする請求項1～3記載の組成物。

【請求項6】 請求項1～3記載の組成物からつくられることを特徴とする成形、押し出し、発泡または膨張させられた成形体または製品。

【請求項7】 該組成物をつくるのに用いられる該少なくとも1種のジフォスフォネートがジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであり、該組成物をつくるのに使用される該ジフォスフォネートの量が30重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の成形体または製品。

【請求項8】 該ABS樹脂と該少なくとも1種のP、P'－ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤との重量比は重量基準で70：30～75：25の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項9】 該配合物をつくる際該少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）ではなく少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）を使用することを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項10】 該少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォ

スフェート)はレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフェート)であることを特徴とする請求項9記載の組成物。

【請求項11】 該少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)は2, 2'-プロピリデンビスフェノールビス(ジフェニルフォスフェート)であることを特徴とする請求項9記載の組成物。

【請求項12】 該配合物をつくる際該少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフェート)ではなく少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)を使用することを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項13】 該少なくとも1種のアリールビス(ジヒドロカルビルフォスフィネート)はレゾルシノールビス(ジフェニルフォスフィネート)であることを特徴とする請求項12記載の組成物。

【請求項14】 該配合物をつくるのに使用されるジフォスフォネート難燃剤がジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項1～3または8～13記載の組成物。

【請求項15】 該少なくとも1種の熱可塑性重合体がビニル芳香族重合体であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項16】 該少なくとも1種の熱可塑性重合体が高衝撃性ポリスチレンであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項17】 該少なくとも1種の熱可塑性重合体がABSであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項18】 該組成物はアンチモンを含んでいないことを特徴とする請求項3、9～13または15～17記載の組成物。

【請求項19】 請求項3、9～13または15～17記載の組成物からつくられることを特徴とする成形、押し出し、発泡または膨張させられた成形体または製品。

【請求項20】 該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび/またはフォスフィネートの重量比が4:1～6:1の範囲にあることを特徴とする請求項1、3、9～13または15～17記載の組成物。

【請求項21】 該少なくとも1種の熱可塑性重合体がポリスチレン、2種またはそれ以上のスチレン系単量体の共重合体、ゴム変性ビニル芳香族単独重合体または共重合体、またはABSであることを特徴とする請求項3、9～13または15～17記載の組成物。

【請求項22】 該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／またはフォスフィネートの重量比が4：1～6：1の範囲にあることを特徴とする請求項21記載の組成物。

【請求項23】 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P'－ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤を一緒に配合する方法から成る難燃性重合体組成物の製造法において、該方法は

(I) 少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）を、該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／またはフォスフィネートの重量比が1：1～20：1の範囲になるように該配合物の中にさらに含ませるか；或いは

(II) 該少なくとも1種の熱可塑性重合体はABS樹脂であってABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤が該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにし；且つ

(III) 該配合物中には添加されたハロゲン含有添加剤成分が含まれないようにする方法であることを特徴とする方法。

【請求項24】 該組成物は上記(I)ではなく(II)に従ってつくられることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】 該組成物は上記(II)ではなく(I)に従ってつくられることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項26】 使用される重合体が熔融重合体の形である間に配合を行うことを特徴とする請求項23～25記載の方法。

【請求項27】 使用する重合体および燐含有難燃剤は粉末または粒状物の

形をしており、使用される重合体および燐含有難燃剤が粉末または粒状物の形をしている間に配合を行うことを特徴とする請求項23～25記載の方法。

【請求項28】 該配合物中にさらに含まれる該少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）がレゾルシノールビス（ジフェニルフォスフェート）、レゾルシノールビスフェノールビス（ジフェニルフォスフィネート）または2，2′-プロピリデンビスフェノールビス（ジフェニルフォスフェート）であることを特徴とする請求項25記載の方法。

【請求項29】 配合物中に使用されるジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項23～25または28記載の方法。

【請求項30】 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP，P′-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤からつくられる配合組成物を成形する難燃性をもった成形体または製品の製造法において、該方法は

（I）少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）を、該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／またはフォスフィネートの重量比が1：1～20：1の範囲になるように該配合物の中にさらに含ませるか；或いは

（I I）該少なくとも1種の熱可塑性重合体はABS樹脂であってABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤が該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにし；且つ

（I I I）該配合物中には添加されたハロゲン含有添加剤成分が含まれないようにする方法であることを特徴とする方法。

【請求項31】 該成形体または成形製品は上記（I）ではなく（I I）に従ってつくられることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項32】 該成形体または成形製品は上記（I I）ではなく（I）に

従ってつくられることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項33】 該配合組成物中にさらに含まれる該少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）がレゾルシノールビス（ジフェニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルフォスフィネート）または2，2'-プロピリデンビスフェノールビス（ジフェニルフォスフェート）であることを特徴とする請求項32記載の方法。

【請求項34】 該配合組成物中使用されるジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項30～33記載の方法。

【請求項35】 少なくとも1種の熱可塑性重合体、および2個のヒドロカルビル置換基中の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP，P'-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート難燃剤からつくられる熔融組成物をダイス型に通して難燃性をもった押し出し成形体または製品を製造する方法において、該方法は

（I）少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）を、該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／またはフォスフィネートの重量比が1：1～20：1の範囲になるように該配合組成物の中にさらに含ませるか；或いは

（II）該少なくとも1種の熱可塑性重合体はABS樹脂であってABS樹脂が該組成物の唯一の重合体成分であり、該少なくとも1種のジフォスフォネート難燃剤が該組成物の唯一の燐含有難燃剤成分であり、該組成物は燐含有難燃性相乗作用剤およびアンチモン含有難燃性相乗作用剤を含まないようにし；且つ

（III）該配合物中には添加されたハロゲン含有添加剤成分が含まれないようにする方法であることを特徴とする方法。

【請求項36】 該成形体または成形製品は上記（I）ではなく（II）に従ってつくられることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項37】 該成形体または成形製品は上記（II）ではなく（I）に

従ってつくられることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項38】 該配合組成物中にさらに含まれる該少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）がレゾルシノールビス（ジフェニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルフォスフィネート）または2，2′-プロピリデンビスフェノールビス（ジフェニルフォスフェート）であることを特徴とする請求項37記載の方法。

【請求項39】 使用される熱可塑性重合体が高衝撃性ポリスチレンまたはABSであることを特徴とする請求項37記載の方法。

【請求項40】 使用するジフォスフォネートはジメチルペンタエリスリチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項35～39記載の方法。

【請求項41】 該ジフォスフォネート対該フォスフェートおよび／または該フォスフィネートの重量比が4；1～6：1の範囲にあることを特徴とする請求項23、25、28、30、32、33、35、または37～39記載の方法。

【請求項42】 使用される熱可塑性重合体がポリスチレン、2種またはそれ以上のスチレン系単量体の共重合体、ゴム変性ビニル芳香族単独重合体または共重合体、またはABSであることを特徴とする請求項41記載の組成物。

【請求項43】 (i) 2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP，P′-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネートと，(ii) 少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）および／または少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）との組合せであって(i)：(ii)の重量比が1：1～20：1の範囲にある組み合わせからつくられた配合物から成ることを特徴とするハロゲンを含まない難燃性添加剤組成物。

【請求項44】 該配合物は2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP，P′-ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート，および少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフェート）からつくられることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項45】 該配合物は2個のヒドロカルビル基の全炭素数が8以下である少なくとも1種のP、P' -ジヒドロカルビルペンタエリスリチルジフォスフォネート、および少なくとも1種のアリールビス（ジヒドロカルビルフォスフィネート）からつくられることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項46】 (ii) がレゾルシノールビス（ジフェニルフォスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルフォスフィネート）または2, 2' -プロピリデンビスフェノールビス（ジフェニルフォスフェート）であることを特徴とする請求項43記載の組成物。

【請求項47】 (i) がペンタエリスリチルジメチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項43～46記載の組成物。

【請求項48】 該組成物はアンチモンを含まないことを特徴とする請求項43～46記載の組成物。

【請求項49】 (i) がペンタエリスリチルジメチルジフォスフォネートであることを特徴とする請求項48記載の組成物。

【請求項50】 (i) : (ii) の重量比が4 : 1～6 : 1の範囲にあることを特徴とする請求項43～46記載の組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0038

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0038】

実施例6～10、および対照例CE-11～CE-12

Brabender 混合器中において温度175℃でローターの速度を50～75rpmにして5分間混合することにより、ABS (Dow Chemical Co. 製 Magnum PG) を表2に示す割合 (pph) で添加剤と配合した。調合した樹脂を次に圧縮成形し、切断して12.7×1.27×約0.159cm (5×0.5×0.0625インチ) の大きさの棒状の試験試料にした。次にこの試験試料についてUL-94法による垂直燃焼試験を行った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

【表2】

表2

成分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	CE-11	CE-12
ABS	70	70	70	70	75	70	70
ヘンタエリスリチル ジメチルフォスフォネート	25	25	25	30	25	--	--
レゾルシノールビス- (ジフェニルフォスフェート)	5	--	--	--	--	30	15
レゾルシノールビス (ジフェニルフォスフェート)	--	5	--	--	--	--	--
ビスフェノール-A-ビス (ジフェニルフォスフェート)	--	--	5	--	--	--	--
トリフェニルフォスフェート	--	--	--	--	--	--	15
UL-評点	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0*	V-2	V-2
燃焼時間 (全部で5試料, 2箇燃焼)	<10秒	<10秒	<10秒	<10秒	<10秒	20秒	12秒

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】

実施例13～16、および対照例CE-17およびCE-18

実施例13～16におけるように種々の調合物から多数の試験試料をつくり、標準的な物理的性質の決定を行った。試験した材料および試験結果を表3に示す

。実施例CE-18に使用した難燃剤は公知の市販のハロゲンおよびアンチモンを含む難燃剤系である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【表3】

表3

物理的性質	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	CE-17	CE-18
ABS	75	75	70	75	100	72
ヘンタエリスリチル ジメチルフォスフォネート	20	15	30	25	—	—
レゾルシノールビス (ジフェニルフォスフォネート)	5	10	—	—	—	—
テトラブロモビスフェノールA (24%) + Sb ₂ O ₃ (4%)	—	—	—	—	—	28
IZOD 1/8インチ(フィート・ポンド/インチ)	0.99	0.99	0.44	0.56	2.27	0.95
VICAT(°C)	94	81	107.7	105	105.2	88.8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/20847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/51 C08L55/02 //(C08K5/51,5:5333,5:521)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 684 250 A (GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA) 29 November 1995 (1995-11-29) page 8, line 12; table 1	1,2,23, 24,30, 31,41,42
A	EP 0 176 774 A (BASF AG) 9 April 1986 (1986-04-09) example 9; tables	1,3,14, 17,18, 21,23, 25,29, 30,32,34
A	EP 0 176 775 A (BASF AG) 9 April 1986 (1986-04-09) example 9; table 2	1,3,14, 17,18, 21,23, 25,29, 30,32,34
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 February 2000		Date of mailing of the international search report 16/02/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 99/20847

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 162 278 A (GRANZOW ALBRECHT H) 24 July 1979 (1979-07-24) cited in the application column 2, line 37 - line 41; claims 1-7,9	1,3,14, 16,18, 21,23, 25,29, 30,32,34
A	US 4 228 063 A (GRANZOW ALBRECHT H) 14 October 1980 (1980-10-14) example 6: table II	1,2,4,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members:

Inventor and Application No.

PCT/US 99/20847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0684250 A	29-11-1995	IT 1269850 B JP 8120087 A US 5597855 A	15-04-1997 14-05-1996 28-01-1997
EP 0176774 A	09-04-1986	DE 3432749 A DE 3585010 A	06-03-1986 06-02-1992
EP 0176775 A	09-04-1986	DE 3432750 A US 4618633 A	06-03-1986 21-10-1986
US 4162278 A	24-07-1979	DE 2916972 A JP 54143460 A	08-11-1979 08-11-1979
US 4228063 A	14-10-1980	DE 3019617 A JP 55157649 A NL 8001896 A	04-12-1980 08-12-1980 27-11-1980

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, IL, J
P

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA22 AA22X AA34X
AA75 AA76 AC15 AE07 AF47
BB03 BC06
4J002 BB001 BB031 BB051 BB121
BB171 BC031 BC041 BC081
BC091 BN141 BN151 BP011
CF001 CF031 CF061 CF071
CG001 CH071 CL001 CL011
CL031 CN031 EW047 EW116
EW137 FD136 FD137